

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②¹ Anmelde­nummer: 85108323.8

(51) Int. Cl. 4: **C 09 B 11/12**
D 21 H 3/80
//D06P1/42

② Anmeldetag: 05.07.85

③ Priorität: 12.07.84 DE 3425631

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.01.86 Patentblatt 86/3

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

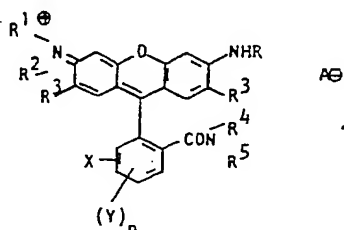
71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Mayer, Udo, Dr.
Max-Slevogt-Strasse 27
D-6710 Frankenthal(DE)

72 Erfinder: Oberlinner, Andreas, Dr.
Bruesseler Ring 53
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑤4 Rhodaminfarbstoffe.

(57) Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



Heterocyclus.

n die Zahlen 1, 2 oder 3.

X Wasserstoff, Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder Nitro und

Y Wasserstoff oder Chlor sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere zum Färben von Papierstoffen.

in der

A ein Anion.

R Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl
oder Cycloalkyl, die Reste

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, einer der Reste auch Aryl,

R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus, die Reste

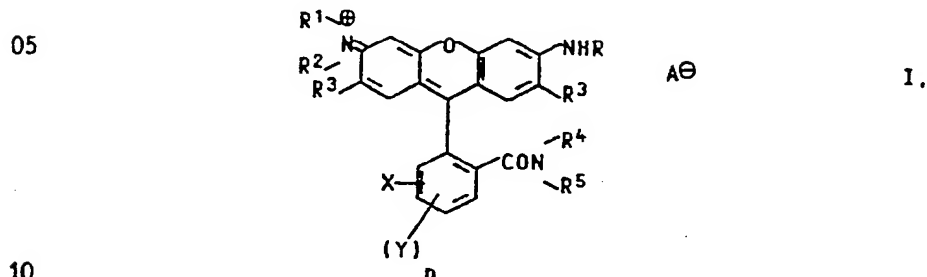
R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, die Reste

R¹ und R² unabhängig voneinander gegebenenfalls substituier-
tes Alkyl oder Cycloalkyl, einer der Reste darüberhinaus
auch Wasserstoff, Aryl oder Heteroaryl,

R⁴ und R⁵ zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter

Rhodaminfarbstoffe

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der

A⁻ ein Anion,

R Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, die Reste

15 R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, einer der Reste auch Aryl,

R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus, die Reste

20 R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, die Reste

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, einer der Reste darüberhinaus auch Wasserstoff, Aryl oder Heteroaryl,

R⁴ und R⁵ zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus,

n die Zahlen 1, 2 oder 3,

25 X Wasserstoff, Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder Nitro und

Y Wasserstoff oder Chlor sind.

30 Gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Cycloalkylreste R, R¹ und R² sind beispielsweise C₁- bis C₁₃-Alkyl, das noch durch Hydroxy, C₁- bis C₁₃-Alkoxy, Chlor, Cyan, Phenyl, Toly, Chlorphenyl oder Methoxyphenyl substituiert und durch Sauerstoff unterbrochen sein kann sowie durch C₁- bis C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl. Im einzelnen seien beispielsweise genannt:

35 CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₆H₁₇, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₃, C₁₃H₂₅,

38 $\text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$, C₂H₄OH, C₃H₆OH, C₂H₄OCH₃, C₂H₄OC₂H₅, C₂H₄OC₃H₇, C₂H₄OC₄H₉,

$C_3H_8OCH_3$, $C_3H_8OC_4H_9$, $C_2H_4OC_2H_4OCH_3$, $C_2H_4OC_2H_4OC_2H_5$, $C_2H_4OC_2H_4OC_4H_9$,
 $CH(CH_3)CH_2OC_2H_4OCH_3$, CH_2CH_2Cl , C_2H_4CN , $CH_2C_6H_5$, $C_2H_4C_6H_5$, $CH_2C_6H_4CH_3$,
 $CH_2C_6H_4Cl$, $CH_2C_6H_4OCH_3$, $CH_2C_6H_3(CH_3)_2$, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Me-
 thylcyclohexyl. Die Summenformeln umfassen dabei die n- und i-Reste.

05

Gesättigte Heterocyclen für $R^1 + R^2$ oder $R^4 + R^5$ zusammen mit dem Stick-
 stoff sind z. B. Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino, N-Me-
 thylpiperazino oder N- β -Hydroxyethylpiperazino.

10

Alkylreste R^3 sind neben Butyl, Propyl oder Ethyl vorzugsweise Methyl.

Als Reste R^4 und R^5 sind die bereits für R^1 und R^2 genannten und darüber-
 hinaus noch folgende zu nennen:

15

$C_2H_4N \begin{array}{l} \nearrow R^1 \\ \searrow (B) \quad R^2 \end{array}$, $C_3H_6N \begin{array}{l} \nearrow R^1 \\ \searrow (B) \quad R^2 \end{array}$, alkylen-z-alkylen- B^1 oder gegebenenfalls substitu-

iertes Phenyl oder Naphthyl, wobei

■ die Zahlen 0 oder 1,

20

B Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

Z O, S oder N und

$\begin{array}{c} (B) \quad R^1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad R^2 \end{array}$ bedeuten.

B^1 Alkoxy oder N

25

Reste B sind neben Wasserstoff z. B.:

CH_3 , C_2H_5 , $CH_2C_6H_5$, C_2H_4OH oder C_3H_6OH .

30

Einzelne Reste neben den bereits für R^4 und R^5 genannten sind beispiels-
 weise:

$C_2H_4NH_2$, $C_3H_6NH_2$, $CH \begin{array}{l} \nearrow CH_2NH_2 \\ \searrow CH_3 \end{array}$, $C_3H_6NHCH_3$, $C_2H_4N(CH_3)_2$, $C_2H_4N(C_2H_5)_2$,

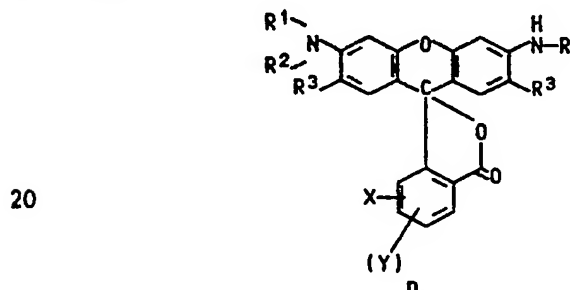
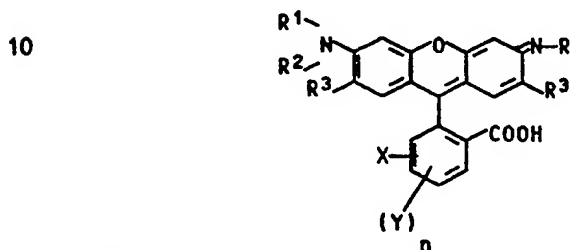
35

$C_2H_4N(C_3H_7)_2$, $C_2H_4N(C_4H_9)_2$, $C_3H_6N(C_2H_5)_2$, $C_2H_4N^{\oplus}(CH_3)_3$, $C_3H_6N^{\oplus}(CH_3)_3$,
 $C_3H_6OC_3H_6NH_2$, $C_3H_6OC_3H_6N(CH_3)_2$, $C_2H_4NHC_2H_4NH_2$ oder $C_3H_6NHC_3H_6NH_2$.

38

Unter Anion A^{\ominus} sind sowohl organische wie anorganische Ionen zu verstehen, z. B. seien Chlorid, Bromid, Sulfat, Bisulfat, Methylsulfat, Aminosulfonat, Perchlorat, Benzolsulfonat, Oxalat, Maleinat, Acetat, Hydroxyacetat, Methoxyacetat, Propionat, Lactat, Succinat, Tartrat oder Methansulfonat genannt.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I kann man Verbindungen der Formeln



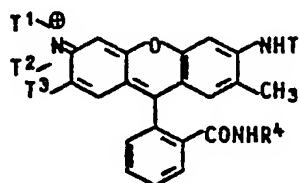
in die Amide überführen. Einzelheiten der Herstellung können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich zum Färben von anionisch modifizierten Fasern, für die Herstellung von Druckpasten und Drucktinten, zum Färben von Leder und Kunststoffen sowie insbesondere für Papierstoffe. Überraschenderweise können damit auch gebleichte (holzfreie oder holzarme) Zellstoffe in brillanten Rottönen gefärbt werden. Die Baderschöpfung ist vergleichsweise sehr hoch.

35

38

Von besonderer technischer Bedeutung sind Verbindungen der Formel I a

A[⊖]

I a

in der

T C₁- bis C₄-Alkyl,

T¹ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl,

T² C₁- bis C₄-Alkyl oder Cyclohexyl,

T¹ und T² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus und

T³ Wasserstoff oder Methyl sind und

A[⊖] und R⁴ die angegebene Bedeutung haben.

Besonders bevorzugt sind für

T: C₂H₅,

T¹: H, CH₃ oder C₂H₅,

T²: CH₃, C₂H₅ oder C₆H₁₁,

R⁴: verzweigtes Alkyl mit 3 bis 13 C-Atomen, z. B. $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$,

$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, CH(CH₃)C₂H₄CH(CH₃)₂, CH(CH₃)C₃H₆CH(CH₃)₂

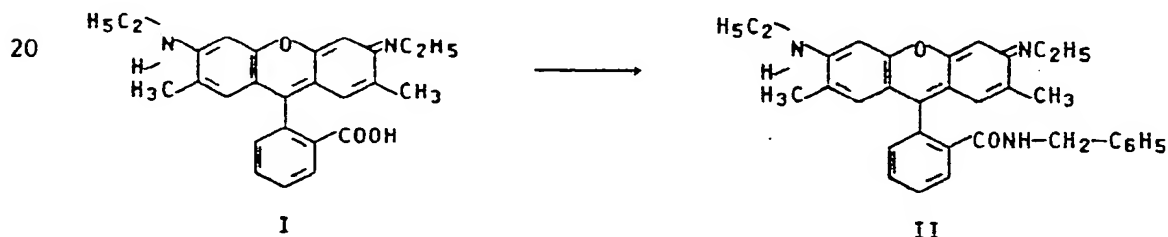
oder $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ sowie gegebenenfalls durch Hydroxy oder C₁- bis C₄-Alkyl substituiertes C₅- bis C₇-Cycloalkyl.

Beispiel 1

8,28 Teile des als Base vorliegenden Rhodamin-Farbstoffes der Formel I und 2,35 Teile Benzylamin werden in 50 Raumteile Chlorbenzol eingetragen. Man läßt im Verlauf von ca. 15 Minuten 3,06 Teile Phosphoroxotrichlorid zulaufen, wobei die Temperatur auf ungefähr 50 °C ansteigt. Das Reaktionsgemisch wird erhitzt und 3 Stunden unter Rückfluß gehalten.

Nach Zugabe von 100 Teilen Wasser wird solange destilliert, bis kein Chlorbenzol mehr übergeht. Danach gibt man 25 Teile einer 10 %igen Natronlauge zu und läßt den Ansatz unter Rühren abkühlen. Dabei erhält man ein kristallines Produkt der Formel II, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 8,5 Teile.

Die gleichen Ergebnisse werden erhalten, wenn man anstelle von Chlorbenzol Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen, Toluol, Xylol oder Dichlorbenzol und anstelle von POCl_3 äquimolare Mengen von PCl_3 oder PCl_5 verwendet.



25 Die Farbbase der Formel II löst sich in verdünnter Essigsäure unter Bildung des Quartärsalzes mit Acetat als Anion.

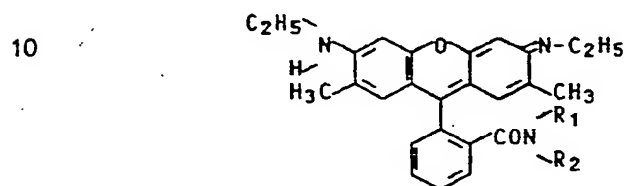
30

35

38

Beispiel 2

8,28 Teile der Farbbase der Formel I (s. Beispiel 1) und 1,5 Teile Methyl-
ammoniumchlorid werden in 50 Raumteilen 1,2-Dichlorethan in Gegenwart von
05 3,06 Teilen Phosphoroxotrichlorid in 5 Stunden bei Rückflußtemperatur um-
gesetzt. Das Reaktionsgemisch wird analog Beispiel 1 aufgearbeitet, wobei
8,0 Teile der Farbbase der Formel III mit $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$ erhalten wer-
den:



15 Nach der in Beispiel 2 angegebenen Verfahrensweise wurden auch die in der
Tabelle gekennzeichneten Farbstoffe der Formel III gewonnen, wobei anstel-
le von Methylammoniumchlorid Ethylammoniumchlorid, Dimethylammoniumchlorid
bzw. Diethylammoniumchlorid oder die entsprechenden Amine R_2NH_2 verwendet
20 wurden:

25

30

35

38

0167998

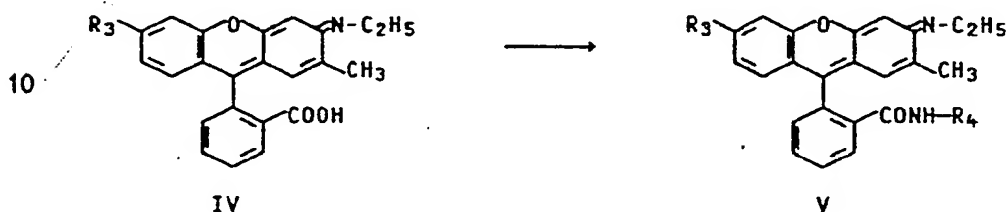
	Beispiel	R ₁	R ₂	λ max. (nm)
05	3	H	C ₂ H ₅	534
	4	CH ₃	CH ₃	532,5
	5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	532
	6	H	nC ₃ H ₇	534
10	7	H	$\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{CH} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	534
	8	H	nC ₄ H ₉	534
	9	H	$\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{CH} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	534
	10	H	$\begin{array}{c} \text{CHC}_2\text{H}_4\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	534
15	11	H	$\begin{array}{c} \text{CHC}_3\text{H}_6\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	532
	12	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	534
	13	H	CH ₂ C ₆ H ₅	534
	14	H	C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	534
20	15	H	C ₆ H ₅	530,5
	16	H	C ₆ H ₁₁	534
	17	H	C ₂ H ₄ OCH ₃	533,5
	18	H	C ₃ H ₆ OCH ₃	534
25	19	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₅	534
	20	H	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CHC}_3\text{H}_6\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	534
	21	H	C ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂	533,5
	22	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	533

35

38

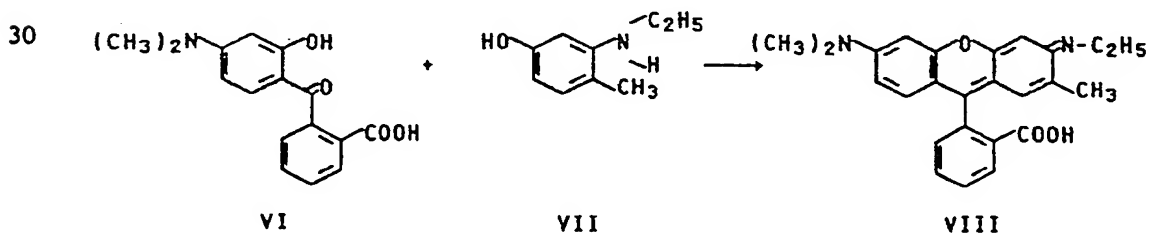
Beispiel 23

7,8 Teile der Rhodamin-Farbbase der Formel IV mit $R_3 = N(CH_3)_2$ wurden analog Beispiel 1 in 50 Raumteilen 1,2-Dichlorethan mit 1,6 Teilen n-Butylamin in Gegenwart von 3,06 Teilen Phosphoroxotrichlorid umgesetzt. Dabei wurden 6 Teile der Farbbase V mit $R_3 = N(CH_3)_2$ und $R_4 = n-C_4H_9$ erhalten (2 max.: 541 nm).



15 Die Verbindung der Formel IV mit $R_3 = N(CH_3)_2$ kann wie folgt hergestellt werden:

57 Teile 2-(2'-Hydroxy-4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure der Formel VI, die nach einem üblichen Verfahren aus m-Dimethylaminophenol und Phthalsäureanhydrid hergestellt worden ist, werden bei Raumtemperatur in 410 Teilen 20 96 %iger Schwefelsäure gelöst. Nach Zugabe von 30,2 Teilen 3-Ethylamino-p-kresol der Formel VII wird der Ansatz erhitzt und 3 Stunden bei 50 °C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird auf 1100 Teile Eiswasser ausgetragen. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt und mit 200 Teilen Wasser gewaschen. Anschließend wird er in 400 Teilen Wasser bei ca. 70 °C gelöst. 25 Die Lösung wird mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 11 gestellt, wobei sich die Farbbase der Formel VIII kristallin abscheidet. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 52 Teile.



35

38

0167998

Nach der gleichen Verfahrensweise wurden die in der Tabelle beschriebenen Farbstoffe der Formel V gewonnen:

05

10

15

20

25

30

35

38

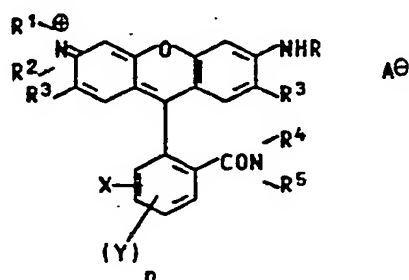
Beispiel	R ₃	R ₄	λ max. (nm)
24	N(CH ₃) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	542,5
25	N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	541
26	N(C ₂ H ₅) ₂	n-C ₄ H ₉	546
27	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	549,5
28	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	547
29	Pyrrolidino	n-C ₄ H ₉	545
30	Pyrrolidino	CH ₂ C ₆ H ₅	546,5
31	Pyrrolidino	C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	547
32	Morpholino	n-C ₄ H ₉	544
33	Morpholino	CH ₂ C ₆ H ₅	545
34	Morpholino	C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	542,5

Patentansprüche

1.

Verbindungen der allgemeinen Formel I

05



10

in der

A Θ ein Anion,

15

R Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl,
die ResteR¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substitu-
iertes Alkyl oder Cycloalkyl, einer der Reste auch Aryl,R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus, die
Reste

20

R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, die ResteR⁴ und R⁵ unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder
Cycloalkyl, einer der Reste darüberhinaus auch Wasserstoff, Aryl oder
Heteroaryl,

25

R⁴ und R⁵ zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus,

n die Zahlen 1, 2 oder 3,

X Wasserstoff, Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder
Nitro und

Y Wasserstoff oder Chlor sind.

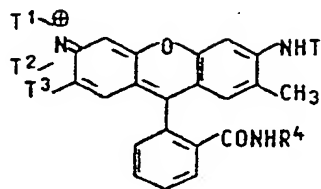
30

35

38

2.

Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel

A[⊖]

I a

in der

T C₁- bis C₄-Alkyl,T¹ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl,T² C₁- bis C₄-Alkyl oder Cyclohexyl,T¹ und T² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus undT³ Wasserstoff oder Methyl sind undA[⊖] und R⁴ die angegebene Bedeutung haben.

3.

Verbindungen gemäß Anspruch 2, wobei

T C₂H₅,T¹ H, CH₃ oder C₂H₅,T² CH₃, C₂H₅ oder C₆H₁₁ undR⁴ verzweigtes Alkyl mit 3 bis 13 C-Atomen oder gegebenenfalls durch Hydroxy oder C₁- bis C₄-Alkyl substituiertes C₅- bis C₇-Cycloalkyl sind.

4.

Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 zum Färben von Papierstoffen.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 167 998
A3

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85108323.8

51 Int. Cl.: **C 09 B 11/12, D 21 H 3/80**
// D06P1/42

22 Anmeldetag: 05.07.85

30 Priorität: 12.07.84 DE 3425631

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 15.01.86
Patentblatt 86/3

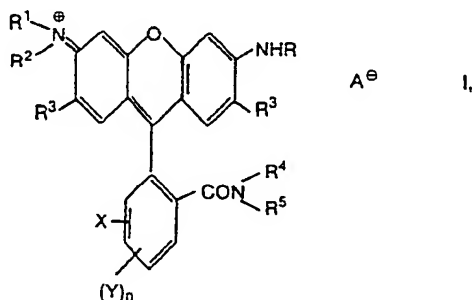
84 Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 10.02.88 Patentblatt 88/6

72 Erfinder: Mayer, Udo, Dr., Max-Slevogt-Strasse 27,
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Oberlinner, Andreas, Dr., Bruesseler Ring 53,
D-6700 Ludwigshafen (DE)

54 Rhodaminfarbstoffe.

57 Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen
Formel I



R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁- bis
C₄-Alkyl, die Reste

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander gegebenenfalls
substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, einer der Reste dar-
überhinaus auch Wasserstoff, Aryl oder Heteroaryl.

R⁴ und R⁵ zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter
Heterocyclus,

n die Zahlen 1, 2 oder 3,

Y Wasserstoff, Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis
C₄-Alkoxy oder Nitro und

Y Wasserstoff oder Chlor sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich ins-
besondere zum Färben von Papierstoffen.

in der

A⁺ ein Anion,

R Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl
oder Cycloalkyl, die Reste

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder
gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, einer
der Reste auch Aryl,

R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter
Heterocyclus, die Reste

EP 0 167 998 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0167998

Nummer der Anmeldung

EP 85 10 8323

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	GB-A-1 445 989 (ICI) * Anspruch 1 * ---	1-3	C 09 B 11/12 D 21 H 3/80 // D 06 P 1/42
A	FR-A-2 214 009 (ICI) * Anspruch 1 * ---	1-3	
A	GB-A-1 407 331 (ICI) * Anspruch 1 * ---	1-3	
A	GB-A-1 409 493 (ICI) * Anspruch 1 * -----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 09 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-10-1987	Prüfer GINESTET M.E.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			